

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

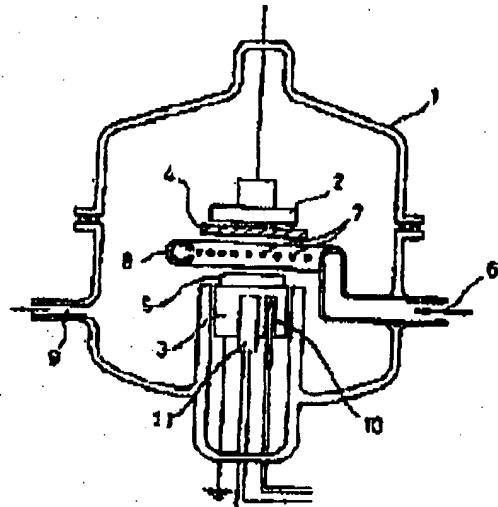
## ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA REACTION METHOD

Patent number: JP3241739  
Publication date: 1991-10-28  
Inventor: OKAZAKI SACHIKO; others: 01  
Applicant: RES DEV CORP OF JAPAN  
Classification:  
- International: H01L21/302; H01L21/31; H05H1/24  
- European:  
Application number: JP16880202977 19880815  
Priority number(s):

### Abstract of JP3241739

**PURPOSE:** To enable the stable glow discharge processing under atmospheric pressure even if the substrate is metal or alloy by disposing a solid dielectric at the surface of an upper electrode.

**CONSTITUTION:** This is equipped with an upper electrode 2 and a lower electrode 3, which apply high voltage to a reactor, and at the surface of the upper electrode 2 is provided a heat-resistant solid dielectric 4 such as glass, ceramic, or plastic. Moreover, at the top of the lower electrode 3 is installed a substrate 5 in the shape of a plate body, or the like. And monomer gas is introduced and plasma is excited under the atmospheric pressure to process the surface of the substrate. Hereby, even in case that the substrate 5 is metal or alloy, the processing by glow discharge plasma highly active and stable under the atmospheric pressure without causing arc discharge becomes possible.



---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**Family list****16 family members for:****JP3241739**

Derived from 9 applications.

- 1 Method and apparatus for causing plasma reaction under atmospheric pressure.**  
Publication Info: DE68922244D D1 - 1995-05-24
- 2 Method and apparatus for causing plasma reaction under atmospheric pressure.**  
Publication Info: DE68922244T T2 - 1995-09-14
- 3 Method and apparatus for causing plasma reaction under atmospheric pressure.**  
Publication Info: EP0346055 A2 - 1989-12-13  
EP0346055 A3 - 1990-02-07  
EP0346055 B1 - 1995-04-19
- 4 METHOD AND DEVICE FOR FORMING THIN FILM**  
Publication Info: JP1306569 A - 1989-12-11  
JP1630607C C - 1991-12-26  
JP2048626B B - 1990-10-25
- 5 ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA REACTION METHOD**  
Publication Info: JP2013338C C - 1996-02-02  
JP3241739 A - 1991-10-28  
JP7042480B B - 1995-05-24
- 6 METHOD AND DEVICE FOR ATMOSPHERIC PLASMA REACTION**  
Publication Info: JP2015171 A - 1990-01-18  
JP6072308B B - 1994-09-14
- 7 Method of forming a thin polymeric film by plasma reaction under atmospheric pressure**  
Publication Info: US5126164 A - 1992-06-30
- 8 Method and apparatus for causing plasma reaction under atmospheric pressure**  
Publication Info: US5275665 A - 1994-01-04
- 9 Atmospheric pressure plasma reaction method of forming a hydrophobic film**  
Publication Info: US5733610 A - 1998-03-31

---

Data supplied from the espacenet database - Worldwide

①日本国特許序 (JP) ②特許出願公開  
③公開特許公報 (A) 平3-241739

④Int. Cl.  
H 01 L 21/302  
H 05 H 21/31  
H 05 H 1/24

種別記号 執内整理番号  
C 8122-5F  
C 6940-5F  
C 9014-2G

⑤公開 平成3年(1991)10月28日

審査請求 有 請求項の数 1 (全5頁)

⑥発明の名称 大気圧プラズマ反応方法

⑦特許出願番号 昭63-202977  
⑧出願日 昭63(1988)8月15日

⑨発明者 岡崎 幸子 東京都杉並区高井戸東2-20-11  
⑩発明者 小野 益弘 埼玉県和光市下新木343-15  
⑪出願人 新技術事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号  
⑫代理人 弁理士 西澤 利夫

明細書

1. 発明の名称

大気圧プラズマ反応方法

2. 特許請求の範囲

(1) 上部電極の裏面に固体誘電体を配置してなる  
誘電体被覆電極を有する反応容器内において、  
モノマー気体を導入して大気圧下にプラズマ誘  
起させて固体表面を処理することを特徴とする  
大気圧プラズマ反応方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

この発明は、大気圧プラズマ反応方法に関する  
ものである。さらに詳しくは、この発明は、大気  
圧下の高効率性グロー放電プラズマによる高効率  
の薄膜形成および/または表面改質のための改良  
された処理方法に関するものである。

(背景技術)

従来より、低圧グロー放電プラズマによる薄膜  
法や表面改質法が広く知られており、産業的にも

種々な分野に応用されてもいる。この低圧グロー  
放電プラズマによる表面処理法としては、有機化  
合物気体のプラズマ化によって薄膜形成および/  
または表面改質する、いわゆる有機プラズマ方法  
があることも知られている。

たとえば、真空容器内において炭化水素ガスを  
プラズマ誘起して、シリコン基板、またはガラス  
基板上にアモルファス炭素膜を析出形成する方法  
や、エチレンなどの不飽和炭化水素のプラズマ量  
電離を形成する方法などがある。

しかしながら、これらの従来より知られている  
低圧グロー放電プラズマによる表面処理法は、い  
ずれも  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$  Torr程度の真空下  
での反応となるため、この低圧条件形成の装置お  
よび設備が必要であり、また大面積基板の処理は  
難しく、しかも製造コストが高額なものとならざ  
るを得ないという欠点があった。

この発明の発明者は、このような欠点を克服  
するために、希ガスと混合して導入したモノマー  
気体を大気圧下にプラズマ誘起させて固体表面を

特開平 3-241739(2)

処理するプラズマ反応法をすでに開発しており、その実施においては、優れた特性と機能を有する表面を実現してもらいたい。しかしながら、この方法によっても基材表面の処理には限界があり、特に基材が金属または合金の場合においては、大気圧下において、アーカ放電が発生して処理が困難であるという問題があった。

そこで、この発明の発明者らは、すでに開発した反応法をさらに発展させて、基材が金属または合金の場合においても、大気圧下において、反応活性が大きく、しかも高安定性の反応ガスのプラズマを得ることのできる改良された大気圧下のグロー放電プラズマによる反応法をここに完成した。

#### (発明の目的)

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、上記した通りのこれまでの方法の問題点を解決し、基材が金属または合金の場合においてもアーカ放電を生じず、大気圧下に高活性で高安定性のグロー放電プラズマによる改良され

- 3 -

する多孔管(8)に導入し、開孔(7)より基材(5)に対して均一に反応ガスが放出するようにしてある。本反応気体、希ガス等は、反応容器の排出口(9)より排出する。

下部電極(3)には、温度センサ(10)および加熱ヒータ(11)を配置し、かつアースしてもらいたい。また、冷却装置を備えることもできる。

この例においては、ペルジャー(1)内の反応場は大気圧に保たれている。

一般的には、大気圧下のグロー放電は容易に生じず、また基材(5)が金属または合金の場合には、高電圧を印加することによりアーカ放電が発生して基材(5)の表面処理は困難となる。しかしながら、この発明においては、第1図に示したように上部電極(2)の表面に固体誘電体(4)を配置することにより、基材(5)が金属または合金であっても、大気圧下での安定なグロー放電が可能となる。もちろん、基材(5)がセラミックス、ガラス、プラスチック等においても、高活性のグロー放電を得ることができる。

- 5 -

(2)

た処理方法を提供することを目的としている。  
(発明の開示)

この発明は、上記の目的を実現するため、上部電極の表面に固体誘電体を配置してなる誘電体被覆電極を有する反応容器内において、モノマー気体を導入し、大気圧下にアーチ放電させて基材表面を処理することを特徴とする大気圧アーチ放電法を提供するものである。

この発明におけるアーチ放電法の一例を示したもののが第1図である。

たとえばバイレックス製のペルジャー(1)からなる反応容器内に高電圧を印加する上部電極(2)と下部電極(3)とを有している。

この上部電極(2)の表面には、ガラス、セラミックス、プラスチック等の耐熱性の固体誘電体(4)を設けている。下部電極(3)の上面には被覆体等の形状の基材(5)を設置する。

H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar等の希ガスもしくは他の不活性ガスとモノマー気体とを混合した反応ガスは、反応ガス導入口(6)より複数の開孔(7)を有

- 4 -

反応ガスのアーチ放電について、このグロー放電により反応ガスを励起し、高エネルギーのアーチ放電を形成する。このアーチ放電の形成は、高電圧の印加により行うが、この際に印加する電圧は、被処理表面の性状や表面処理の時間に応じて決めることができる。安定したグロー放電を得るために放電電極を徐々に上昇させることや、金属基材の場合には下部電極(3)とアースとの間にコンデンサーを介在させること、パルス電源の使用などの適宜手段を採用することができる。反応ガスについては、特に制限はないが、使用する希ガスあるいは不活性ガスとしては、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar、N<sub>2</sub>等の单体または混合物を適宜用いることができる。形成した輝線に対するスパッタリングを最小とするためには、質量の重いH<sub>2</sub>を用いるのが好ましい。また、混合して導入するモノマー気体は、エチレン、アロビレン等の不飽和炭化水素、または、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>3</sub>またはSF<sub>6</sub>等のハロゲン化炭化水素や他の官能基を有するあるいは有しない炭化水素類

- 6 -

等の低電位のものを用いることができる。希ガスもしくは不活性ガスとモノマー気体との組合せ比は、これも物には固定はないが、希ガスもしくは不活性ガス流量を約65%以上、特に約90%以上とすることが好ましい。また、導入する反応ガスは、複数種の気体を用いることもできる。

使用するモノマー気体の種類と反応条件によつてプラズマ混合膜、プラズマ改質膜、プラズマエッティング表面等を得ることができる。

また、大気圧下において、より安定なプラズマを得るために、第2図に示したように、上部電極(2)の下間に複数の網眼(12)を形成することが有効である。

構部(12)は、上部電極(2)の端部付近に集中しやすいグロー放電を上部電極(2)の表面全体に均一に分散させるためのものであり、この構部(12)によって、グロー放電の局在化を抑止し、均一に分散した安定なグロー放電が生じ、基体(5)に均一な膜厚の薄膜形成、あるいは、均一な表面処理を行うことができる。この構部

- 7 -

ン膜を形成した。

(a) 反応ガス流量

$C_2H_4$  : 3.68CCM  
He : 4500CCM

(b) 放電

大気圧、周波  
3000Hz, 1.0KV,  
1~5mA(徐々に上昇させる)

(c) 基体

シリコン基板

シリコン基板に遮光率遮光率 10000~20000A/mmのポリエチレン膜を得た。透明で、付着強度も良好であり、膜厚も均一であった。

また、この例においては、アーキ放電を生ずることなく、均一に分散した高安定なグロー放電が発生し、高活性、高安定性のプラズマを得ることができた。

実施例2

実施例1と同様にして、次の条件でポリエチレンテレフタレート膜を処理し、その表面を親水化

(3) (13)の形状は複数の穴孔でもよいし、同心円形の円形孔でもよい。その他の適宜な形とすることができる。また、その深さは固定的ではないが、1~2mm程度でよい。

また、上部電極(2)は、第1図に示したような平面型に固定されることなく、基体(5)の形状、形状等に沿じて、均一な表面処理を行えるように、曲面型にすることもできる。

反応ガスをアラズマ端に拡散供給する手段についても多孔管(8)に限らず、その他の適當な手段を選択することも可能である。

なお、使用するモノマー気体によっては、反応促進用のハロゲン、酸素、水素などをさらに混入してもよい。

次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

実施例1

電極直径 3.0mm巾、電極間距離 1.0mmの導熱性カーフォン被覆電極を用いた第1図の装置において、次の条件によりエチレンモノマーからポリエチレ

- 8 -

した。

(a) 反応ガス流量

$CF_4$  : 25CCM  
He : 210CCM

(b) 放電

大気圧  
3000Hz, 3.5KV,

2~8mA(徐々に上昇させる)

処理開始から5分後の接着力を測定した。接着力は、98.0%であった。未処理の場合の接着力は64%であった。表面の親水化が確認された。また、処理状態は均一であった。

実施例3

電導体グラファイト(ラッピング積み)を基体として、実施例2と同様にして処理した。

(a) 反応ガス流量

$CF_4$  : 9.6CCM  
He : 220CCM

(b) 放電

大気圧

- 10 -

3000Hz, 2.0kV.

3~5mA(物々に上昇させる)

処理開始から15分後の接着力を測定した。接着力は、131°であった。未処理の場合の接着力は68°であった。表面の酸水化が確認された。また、処理状態は均一であった。この例においても、実施例1と同様にアーチ放電を生ずることなく、均一に生成した高安定なグロー放電が発生し、高活性、高安定性のアラズマを得ることができた。

もちろん、以上の例により、この発明は固定されるものではない。反応容器の大きさおよび形状、電極の構造、構成および形状、上部電極下部の筒部の形状およびその歯、反応ガス供給部の構造および構成等の細部については、様々な選択が可能であることはいうまでもない。

## (発明の効果)

以上詳しく述べた通り、この発明によって、従来からの高圧グロー放電アラズマ反応場に比べて、真空系の形成のための装置および設備が必要でなく、コスト低減を可能とし、しかも大気圧下での

- 11 -

- 8…歩孔
- 9…排出口
- 10…温度センサ
- 11…加熱ヒーター
- 12…構成部

(4)

薄膜形成および/または表面処理を行うことができる。また、装置の構造および構成が簡単であり、基板を下部電極上面に直接設置することができるため、大面积基板の処理も容易である。

さらに、基板の材質、形状、性状等を固定することなく、薄膜形成および/または表面処理を行うことができ、得られた薄膜の膜厚、表面状態も均一なものとすることができる。

## 4. 固面の簡単な説明

第1図は、この発明における反応装置の一例を示した断面図である。

第2図は、この発明における反応装置の別の例を示した断面図である。

1…ベルジャー

2…上部電極

3…下部電極

4…筒体誘電体

5…基板

6…反応ガス導入口

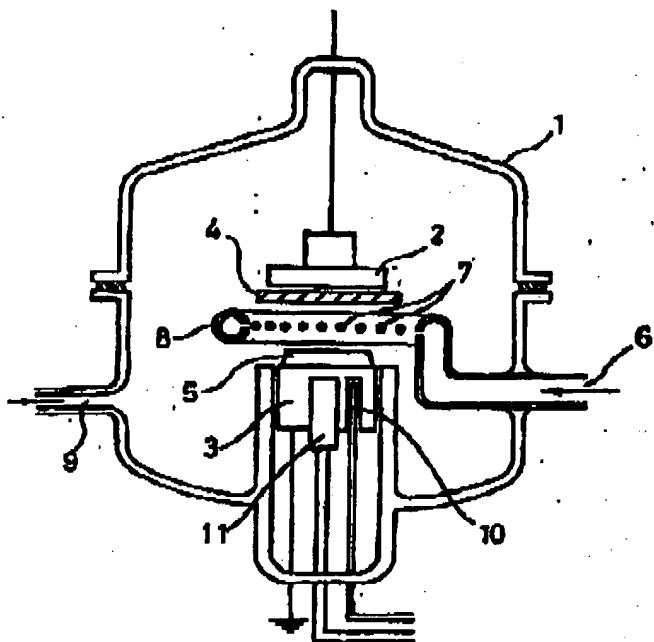
7…開孔

- 12 -

代理人弁理士西澤利夫

(5)

第 1 図



第 2 図

